

脱炭素化に向けたキーテクノロジー： CO₂分離・回収技術の概要と新たな展開

化学研究グループ グループリーダー・主席研究員 中尾 真一
 サブリーダー・ 主席研究員 杉田 啓介
 副主席研究員 余語 克則
 主任研究員 甲斐 照彦
 主任研究員 山田 秀尚

1. はじめに

パリ協定の発効を受けて、2050年に向け、温室効果ガス80%削減を目指したエネルギー転換・脱炭素化の取り組みには、再生エネルギーの主力化をはじめCO₂削減を進めつつ、CO₂排出源から大気中への放出を大幅に削減できる技術として、CO₂分離回収・有効利用・貯留（CCUS）の技術開発を進めておく必要がある。

CCSでは、CO₂分離回収コストは全体のコストの約6割程度を占めると試算されている。一方、2019年6月に策定されたカーボンリサイクル技術ロードマップでは、CO₂を資源として捉え、これを分離・回収し、鉱物化や人工光合成、メタネーションによる素材や燃料への利用等とともに、大気中へのCO₂排出を抑制していくカーボンリサイクル（CCU取組み）が提案されている。

このCCUS取組みを進めていく上で、共通技術であるCO₂分離回収コストの低減が重要である。

2. CO₂発生源と回収の最適な組合せ^{1), 2), 3)}

CO₂の分離・回収は、排出源から排出されるCO₂の圧力や濃度といった物性に依りて最適な方法を選択する必要がある（図1）。分離・回収技術として、CO₂を液体に吸収させる化学吸収法と物理吸収法、固体表面上に担持したアミン化合物に吸収させる固体吸収法、固体表面上に吸着させる物理吸着法、膜分離法、極低温下で液化し沸点の違いを用いて分離する深冷分離法等がある。

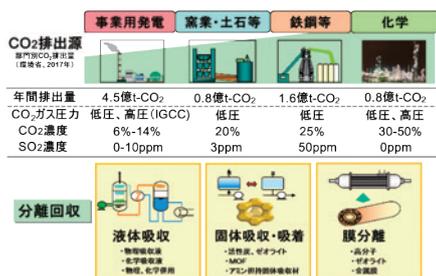


図1 CO₂排出源とCO₂回収技術

一方、回収技術を対象ガスによって分類すると、現行の大規模なCO₂排出源として火力発電所、製鉄所高炉、セメントプラント、化学プラントをターゲットにした場合、燃焼後にCO₂を分離・回収するPost-Combustion、燃焼前にCO₂を分離・回収するPre-Combustionに大別される。

Post-Combustionは、発電所のボイラー等から発生する燃焼排ガスからCO₂を分離・回収するもので、通常はほぼ大気圧で運転される。排ガスの圧力が低く、CO₂濃度も低いので、回収技術としては、CO₂との反応性が高いアミン化合物を液体で用いる化学吸収法や固体表面上に担持して用いる固体吸収法、深冷分離法などが適用候補技術となる。化学吸収法と固体吸収法は、CO₂液化を必要とする深冷分離法よりも低コストが期待される。

Pre-Combustionは、化学プラントなどでの水蒸気改質ガスからのCO₂除去や、石炭ガス化複合発電 (IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle) などの石炭の部分酸化により生成したH₂, CO, CO₂等の混合ガスからCO₂を分離・回収するもので、一般に処理するガスの圧力が高いので、圧力差で分離する物理吸収法や物理吸着法、膜分離法が適用候補技術となる。高圧ガスからCO₂分離回収する場合、ガスを透過させるだけでCO₂分離が可能な膜分離法は、物理吸収法や物理吸着法よりも省エネ・低コストが期待される。

以上の整理を踏まえて、CO₂を液体に吸収させる化学吸収法、固体表面を利用する固体吸収法、膜分離法を中心に、その技術の現状と新たな展開を概説する。

また、カーボンリサイクルのコンセプト図（図2）に示されているように、大規模発生源からのCO₂回収技術以外に、大気から直接CO₂を回収（DAC: Direct Air Capture）する技術への展開も紹介する。

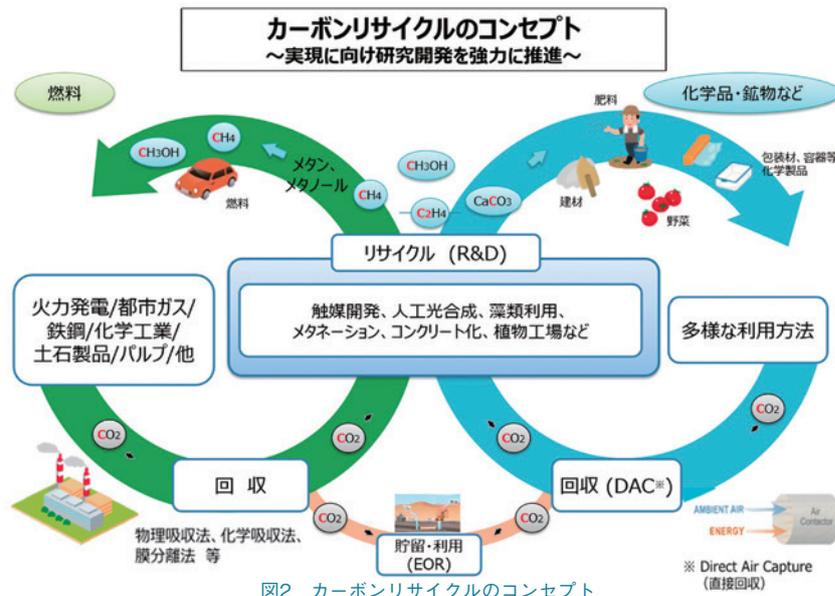


図2 カーボンリサイクルのコンセプト
https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/carbon_recycling/pdf/concept_ja.pdf

3. CO₂分離回収技術の現状と新たな展開

3.1. 化学吸収法

一般に、液体に気体が溶解する際、明確な化学結合状態の変化を伴う場合を化学吸収、そうでない場合を物理吸収とよぶ。CO₂は酸性ガスであるため、塩基性の材料 (B) に化学的に吸収される。その吸収反応は可逆的であるため、混合ガス中のCO₂を選択的に吸収させた後、スチーム加熱等によって逆反応を起こすことで、CO₂の分離回収が可能となる (図3)。

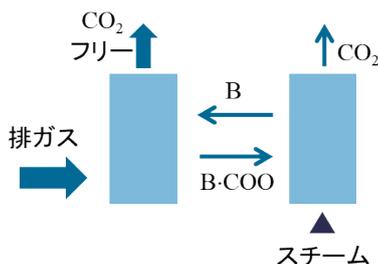


図3 化学吸収法によるCO₂分離回収スキーム

このような化学吸収法によるCO₂分離回収の中で、アミン水溶液を用いる手法は、20世紀前半より知られる最も成熟したCO₂分離回収技術である。

燃焼排ガスは、CO₂分圧が比較的低く、副成分としてO₂を、さらには微量成分としてSO_xやNO_xなどを含むことから、合成ガスや天然ガスに比べてCO₂回収の難易度は高い。そのような事情もあり、燃焼排ガス対象とする本格的なCO₂分離回収技術が確立するのは、1980年代に入ってからであった⁴⁾。現在でもベンチマークとされるモノエタノールアミン (MEA:

Monoethanolamine) を用いたMEA法である。よく知られているように、MEA法には、再生時 ((1)の逆反応) のエネルギー消費、MEAの装置腐食性、MEAの酸化劣化などの課題があり、これらがCO₂分離回収コストを押し上げている。その後、MEA法の改良の他、代替アミンを用いたプロセスの開発、実証、商用化が盛んに行われてきた。化学吸収法によるCO₂回収分野においては、特に日本の活躍が目覚ましい。

1990年代に入り、三菱重工業 (株) と関西電力 (株) は共同で、ポストMEA法の開発に着手し、独自の吸収液KS-1ならびにプロセスKM CDRを開発した。その後、化学プラントで発生する燃焼排ガスから回収したCO₂を尿素製造などの原料に利用するプロセスでの商用化、さらには石油増進回収 (EOR: Enhanced Oil Recovery) への展開を進めてきた。現在稼働中のCO₂分離回収装置で世界最大規模のものは、当該プロセスによるものであり、その容量は約5,000 ton-CO₂/dayに達する⁵⁾。

2000年代に入ると、欧州、米国、カナダ、豪州でも化学吸収法および他のCO₂分離回収の開発は盛んになり、日本でも、(株) 東芝、(株) IHIなどが、化学吸収法による燃焼排ガスからのCO₂回収分野に本格参入した。その後、CCSが有効な温暖化対策技術として認知されると、当該技術のCCSへの適用を指向した研究開発が産官学によって加速的に実施されるようになった。この際、回収したCO₂を産業利用するのは異なり、CCSそのものは利益を生み出さない

ため、回収コストの削減に向け、大きな技術革新が求められる。アミン水溶液を用いた化学吸収法は、エネルギー消費の低減に本質的な限界があるため、広く他の回収法も研究されるようになったが、その実績と技術の成熟度は他法よりも高いと言える。

2014年、カナダのサスカチュワン州で石炭火力発電（Boundary Dam発電所3号機）における世界初の商用スケールCCSが始動した。回収はアミンベースの化学吸収法（Shell社、Cansolvシステム）によるもので、約3,000 ton-CO₂/dayで累計約2 Mtを回収し、EORおよび地中貯留を実施した。後継プロジェクト（Shandスタディ）では、KM CDRプロセス採用した次世代CCSシステムの実現可能性が検証されている⁶⁾。先に述べたように、KM CDRプロセスは既に世界最大の回収施設で稼働しており、その商用運転開始は2016年、米国NRGエナジー社と日本のJX石油開発（株）が共同で推進するEORプロジェクト（Petra Novaプロジェクト）においてであった⁵⁾。同じ時期に稼働中あるいは建設中の大規模CCS施設（約0.7 Mt/year以上）21例では、化学吸収法11例（アミン：9、炭酸カリウム：2）、物理吸収法8例、物理吸着法1例、膜分離法1件が採用されている⁷⁾。ちなみに、天然ガス精製などにおいて、H₂Sを有する高压ガスに対しては、化学吸収液よりも物理吸収液が使われることが多い。

RITEでも2000年代初期より、CCSのコスト削減を目指して、化学吸収液の開発を実施している。特に、既存アミンに限らず新規合成アミンを対象に含めた大規模な代替アミンの探索は世界的にも類のないものであり、そのために計算化学を活用した分子設計手法を導入するなど、新しいコンセプトで化学吸収法による分離回収エネルギーの削減に貢献してきた⁸⁾。2008年に始まった環境調和型プロセス技術の開発（COURSE50）プロジェクトにおいては高炉ガスからの省エネルギーCO₂分離回収技術構築のために新日鐵住金（現、日本製鉄）（株）と共同で新規化学吸収液を開発し、新日鐵住金エンジニアリング（現、日鉄エンジニアリング）（株）が2014年に商用化したCO₂回収装置ESCAPに採用された。本装置によって国内の製鉄所や発電所で回収されたCO₂は、食品産業や化学産業において利用されている⁹⁾。

化学吸収法は着実な進化を遂げ、CCSでの実用化達成に至っている。しかし、低コスト化に向け、プロセスの改良・効率化、再生エネルギー低減、吸収液の耐久性向上などを目指した研究開発が依然として盛んである。RITEもこれまでに成し遂げた分離回収エネルギー削減を極限まで遂行すべく、新規溶媒を導入するなど、更なる研究開発を実施している。

3.2. 固体吸収法

CO₂を固体と反応させて分離回収する吸着分離法は装置の起動停止や運転が簡単なことや、大量の廃液処理が不要なことから、化学的に安定で高性能な吸着剤が開発できれば大幅なコスト低減も期待できる。

吸着現象には、ファンデルワールス力による弱い物理吸着と、化学結合による強い化学吸着がある。CO₂の物理吸着では主にゼオライトや活性炭が使用されているが、近年、MOF(Metal Organic Frameworks)なども研究開発が進められている。一方、化学吸着の吸着剤としてはナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属やアミン類を担持した無機多孔質材料、ハイドロタルサイト、酸化カルシウム、ケイ酸リチウムなどが使用されている¹⁰⁾。

温度や圧力を変化させることにより、吸着した物質を脱着して再生することにより、吸着剤を繰り返し使用することができるが、水酸化リチウムや酸化銀などの特殊な用途（有人宇宙活動など）に使用される吸着剤は再生が困難であり、低温で使用されて廃棄されることもある。

これまでに我が国では、高炉から発生するCO₂を大幅に削減するプロジェクトの一環として、吸着分離技術が研究されている。新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「環境調和型プロセス技術開発」の中で、JFEスチール株式会社によりゼオライトを用いた物理吸着によるCO₂の吸着分離プロセスの開発が実施された。処理能力3 t-CO₂/dayのベンチ試験装置が建設され、実ガスからのCO₂分離性能を評価するとともに、ガス前処理方法やコスト削減方法が検討された。活性炭系材料よりもCO₂純度を向上できるゼオライト系のCO₂吸着剤によりCO₂回収率80%以上、回収CO₂濃度90%以上を達成し、回収エネルギー（真空ポンプ動力）としては200kWh/t-CO₂以下を達成

している¹¹⁾。ただし、ゼオライトは水蒸気の存在下でのCO₂吸着量が大幅に減少するため、前処理として除湿プロセスが必要であり、その分のエネルギー消費が大きいことが課題である。

一方、H₂O耐性がある吸着剤としてポリエチレンジアミン担持シリカなどのアミン修飾固体吸着材に関して数多くの報告例がある。米国ではこれまでにエネルギー省 (DOE: Department of Energy) の国立エネルギー技術研究所 (NETL: National Energy Technology Laboratory) がアミンを粘土鉱物等に担持した固体吸着材の開発を進めている¹²⁾。固体吸着材は、化学吸着剤であるアミンを多孔質支持体に担持した固体 (図4) で、物質が2相の界面に集積する吸着現象とは異なり、CO₂が担持されたアミン相内部への移動現象を伴うため「固体吸着材 (solid sorbent)」と呼ばれている。

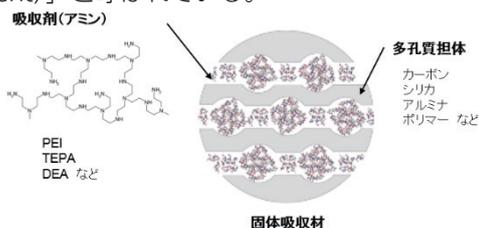


図4 固体吸着材の概念図

アミンを多孔質支持体に担持することで、水溶液として用いる化学吸着法よりもCO₂の脱離にかかるエネルギー損失 (水を加熱するための顕熱、潜熱) が低く、また、再生時の蒸発による吸収液の損失が少なく、装置腐食性が低い利点もあるとされている。ポリエチレンジアミン(PEI)を担持した固体吸着材を移動層あるいは流動層での吸着分離に適用すると分離回収エネルギーが1.8 GJ/t-CO₂にまで低減できると試算されている¹³⁾。

米国ではDOEのファンドを得てこれまでに様々な固体吸着材の検討がパイロットスケールで進められており、ADA-ES Inc.社が実施した市販ポリアミンを用いたパイロットプラント試験 (約20 t/day) では再生に吸収液と同様の高温蒸気 (120℃) が必要であり、回収エネルギーは2.8 GJ/t-CO₂と報告されている。また、SRI Int'l社では循環流動層を用いた温度スイング吸着 (TSA) 試験200 kg/day程度のベンチプラント試験が実施されており、回収コスト \$ 39.7/t-CO₂ (吸収液は \$ 68/t-CO₂) と報告されている¹⁴⁾。また、

TDA Research社 のAlkalized Alumina Sorbentがパイロットスケールで試験されている。反応熱の極めて低い低コストのアルカリ化アルミナ吸着剤の開発と、この吸着剤専用に設計されたCO₂captureプロセス (ほぼ等温条件で吸着と再生を実行するための独自のプロセス) を開発し、NCCC(National Carbon Capture Center)にてパイロット試験が実施されている。

その他に、Shell社はウィーン工科大学と共同で、燃焼排ガスからのCO₂回収を対象に、固体吸着材によるTSAプロセスの開発を行っており、これまでに流動層の試験装置 (50 kg/day) で、回収率90%、MEA法と比べて40%のエネルギー削減を確認済みで、2018年からは、オーストリアのViennaGreenCO₂プロジェクトとして1 ton/dayのパイロット試験を進めている (対象はバイオマス発電)。

アミン系以外の材料で大規模検討された例として、韓国電力公社 (KEPCO社) が中心にアルカリ金属の炭酸塩を用いたCO₂分離回収技術がある¹⁵⁾。炭酸カリウムを担持した材料を用いた流動層によるTSAプロセスでCO₂を回収するプロセスが検討されている。すでに10MW相当、約200 t-CO₂/d規模での実用化試験を実施済みで、80%の回収率で680時間の連続試験を実施しており、再生温度が140~200℃、回収エネルギーは5 GJ/t-CO₂と報告されている¹⁶⁾。

さらに、固体吸着材は室内や宇宙などの閉鎖空間でのCO₂の除去や、空気からの直接CO₂回収 (Direct Air Capture : DAC) など、より低濃度のCO₂排出源への適用も検討されている (図5)。

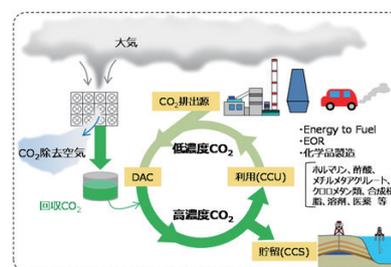


図5 DACの概念図

世界に先駆けてスイスのClimeworks社は独自のアミン担持固体吸着材を利用したDAC装置を商用化している。焼却炉の排熱を利用して脱着を行なっているため、設置場所は100℃以上の排熱が利用できる場所に限られるが、回収したCO₂をビニールハウスに供給

し、野菜や果物の成長を促進することを想定している。20m²の敷地に回収ユニットを3段重ねで設置すると、CO₂回収量は150 ton-CO₂/yearとされている。米国ではCarbon Engineering社がパイロットレベルで実証試験を行なっている他、複数の企業がDACについて研究を行っているが、これらのシステムは、現状技術レベルでは極めて高コストになることが示されている。現状技術レベルでは吸収塔の規模が極めて大きくなるため、回収コストは少なくとも\$100/ton-CO₂と見積もられているが、バイオマス利用CCSと比較して広大な土地の利用を必要しない点が有利とされている。

RITEでは、2010年度から経済産業省委託事業（2018年度からNEDO事業）において、固体吸収材を用いた石炭火力発電所からのCO₂回収技術の実用化研究を進めている。これまでにCO₂の脱離性能に優れ、なおかつ高い吸収容量を有する新規固体吸収材の開発に成功している。この技術をベースに開発を進め、固体吸収材を10 m³規模で合成し、川崎重工業（株）の移動層システムベンチスケール試験装置において7.2 ton-CO₂/day規模の回収性能を確認している。現在、2020年代を目処に石炭火力発電所からのCO₂分離回収に適した、より高性能な固体吸収材システムを確立すべく、研究開発に取り組んでいる。また同時に、室内や宇宙などの閉鎖空間や大気中からの回収など、より低濃度のCO₂排出源への適用可能性についても検討を行っている。

3.3. 膜分離法

膜分離法は、圧力差によって分離膜の供給側から透過側へCO₂を透過・分離する分離法である。膜分離のメカニズムは、大きく分子ふるい機構、溶解拡散機構に分けられる（図6）。分子ふるい機構では、細孔径よりもサイズの小さなガスが選択的に透過する。一方、溶解拡散機構では、膜材料に親和性のあるガスが選択的に透過する。

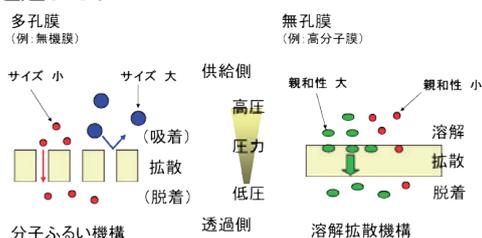


図6 膜の分離機構

膜分離法は連続操作（再生処理が不要）のため設備がコンパクトになり、また、特に圧力を有するガス源からのCO₂分離において、他の分離法に比べ低コストかつ省エネルギーでの分離が可能となる。一方で、膜分離法は比較的新しい技術であり、CCSのためのCO₂分離回収技術としては、化学吸収法や固体吸収法に比べて研究開発が遅れており、ラボ～ベンチスケールの比較的小規模での検討に留まっている。膜材料としては、高分子膜、無機膜、有機／無機複合膜、促進輸送膜など、種々の新規膜材料が開発されているところである¹⁷⁾。

Post-Combustionでは、低圧ガスの分離のため、圧縮機や真空ポンプの設置が必要となり、コスト、エネルギーを既存技術よりも大きく低減するのは難しい。また、コスト、エネルギーを低減するためには、必要膜面積を低減させる観点から、分離係数よりも透過性が高い膜の開発が重要とされている。Post-combustionのための分離膜開発に関する基礎研究は多数実施されているが、パイロットスケールの実証試験は少ない。また、膜分離法単独では回収率、純度に限界があるため、膜分離法と他の分離法の組合せ（ハイブリッド化）に関する研究開発が多く行われている。Air Liquide社では、氷点下で高い分離性能を発現する高分子膜（cold membrane）と液化を組み合わせたプロセスを開発している¹⁷⁾。燃焼排ガス中のCO₂（濃度12%）を膜で58%以上に濃縮し、さらに液化によって95%以上のCO₂として回収するというプロセスを想定している。NCCCにおいて、6.5 t-CO₂/d規模でのベンチスケール実証試験を実施している。TDA Research社では、膜（MTR社）と吸着剤（TDA Research社）の膜一吸着剤ハイブリッドシステムの検討を行っており、ノルウエーのCO₂ Technology Centre Mongstad (TCM) にて実証試験を行う予定である¹⁷⁾。MTR社では、膜プロセスと液化のハイブリッドプロセスの検討を行っており、NCCCでの実証試験（20t-CO₂/d規模）に続いて、Wyoming Integrated Test Center (WITC) でのパイロットスケールの実証試験（200t-CO₂/d規模）を実施する予定である¹⁷⁾。

Pre-Combustionでは、高圧ガスの分離のため、真空ポンプ等が不要となり、低コスト、省エネルギーの

分離が可能となるが、一方で、Post-combustionと異なり、高温、高圧での耐久性などが要求されることになる。また、Pre-combustionでは主にCO₂とH₂を分離する系を対象にしているため、H₂の分子サイズの方がCO₂より小さいため、H₂を選択的に透過する膜材料の方が多く、一部の例外を除き、H₂選択透過膜に関する検討が主に行われてきた。基礎研究で検討されている新規膜材料は耐熱性のある材料（中空糸炭素膜、パラジウムナノ粒子を担持した有機無機複合膜、耐熱性ガラス状高分子膜等）が検討されている。MTR社では、H₂分離膜（N₂スウィープ）と液化、CO₂分離膜を組み合わせたプロセスを提案し、NCCCにてベンチスケールの実証試験を予定している。また、スパーサーなどの膜エレメント部材の改良検討を実施している¹⁷⁾。

RITEと民間会社により設立された次世代型膜モジュール技術研究組合は、主にPre-combustionへの適用を目的として、2011年度から経済産業省委託事業（2018年度からNEDO事業）において、新規CO₂分離膜（分子ゲート膜）モジュールの研究開発を進めている。通常の膜と異なり、CO₂/H₂の混合ガスからCO₂を選択的に透過させることが出来るため、CO₂分離後の高圧のH₂を再加圧することなくIGCCのガスタービンに導入することが可能となる。実用化に向け、連続製膜技術の開発及び連続製膜した膜を用いた膜エレメントの開発を行っているところである。

4. おわりに¹⁾

CCUS取組みを進めていく上で、共通技術であるCO₂分離回収の低コスト化が重要である。

本章では、燃焼後にCO₂を分離回収するPost-Combustion、燃焼前にCO₂を回収するPre-Combustionに大別して、それに適するCO₂分離回収法を概説した。

Post-Combustionでは、処理するガスの圧力が低いため、CO₂との反応性が高いアミン系化合物を利用する化学吸収法や固体吸収法がコスト的に優位と考えられる。

化学吸収法では、モノエタノールアミン法をベンチマークとして、低コスト化を目指し、種々の吸収液を用いる方法が開発されている。カナダのBoundary

Damプロジェクトや米国のPetra Novaプロジェクト、日本のCOURSE50プロジェクトでは、個々の改良した吸収液を使用した商用機が稼働しているが、CCS実用化を広く推進するには、更なる回収コストの低減が課題である。

大幅なコスト低減を期待できるのが固体吸収法で、装置の起動停止や運転が簡単なことや、大量の廃液処理が不要なこと、水を使用しなくても良いことが大きな特徴である。高いCO₂吸着・脱離性能を有する固体吸収材は、室内や宇宙などの閉塞空間でのCO₂除去や、空気からの直接CO₂回収（DAC）など、低濃度のCO₂排出源への適用も期待されている。

一方、Pre-Combustionでは、処理するガスの圧力が高い傾向にあるので、CO₂との親和性も利用できる膜分離法がコスト的に最も優位と考えられる。現在、実ガス試験や膜システムの開発に向けた研究が進められている。

CCUSを広く普及させるためには、より省エネルギー・低コストなCO₂分離回収技術を提案していくこと以外に、事業者インセンティブを与える施策やCO₂排出基準規制、固定価格買取制度、炭素税等の導入が必要と考えられる。

参考文献

- 1) CCS技術の新展開 監修 茅陽一 編集(財)地球環境産業技術研究機構 シーエムシー出版 (2011年11月30日第1刷発行)
- 2) JST研究開発の俯瞰報告書 エネルギー分野 (2017年) /CRDS-FY2016-FR-02 (2017年3月)
- 3) 平成25年度シャトルシップによるCCSを活用した二国間クレジット制度実現可能性調査委託業務 報告書, みずほ情報総研株式会社, 独立行政法人産業技術総合研究所, 千代田化工建設株式会社 (平成26年3月)
- 4) Oko et al., Int. J. Coal Sci. Technol., 4, 5-14 (2017).
- 5) 平田ほか, 三菱重工技報, 55, 42-47 (2018).
- 6) Bruce, 2019 Carbon Capture, Utilization, Storage, and Oil and Gas Technologies Integrated Review Meeting (2019).
- 7) 佐々木, 化学工学, 79, 826-830 (2015).
- 8) Nakao et al., Advanced CO₂ Capture Technologies, Springer (2019).
- 9) 日鉄エンジニアリング(株)ホームページ.
- 10) S.Choi et al., ChemSusChem 2009, 2, 796.
- 11) H. Saima et al., JFE Tech. Rep., 32, 44 (2013).
- 12) R. V. Sirwardane, U.S. Patent 6,908,497 B1 (2005).
- 13) J.S. Hoffman et al., Proc. the 33rd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, June 1-5 (2008), Clearwater, Florida, USA.
- 14) Nelson, T., et al., 2014 NETL CO₂ Capture Technology Meeting, Pittsburgh PA, US (2014.7),
- 15) Y. C. Parka et al., Energy Procedia 37 (2013) 122.
- 16) Park, Y.-C., et al., Energy Procedia, 63 (2014) 2261-2265.
- 17) Proceedings of 2019 Carbon Capture, Utilization, Storage, and Oil and Gas Technologies Integrated Review Meeting (2019), <https://netl.doe.gov/node/9041>.